

16. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月   9 日  
Date of Application:

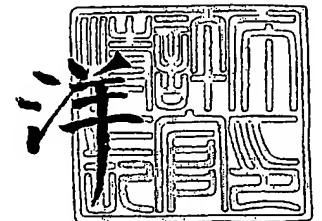
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 2 7 2 2 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 2 7 2 2 6 9 ]

出   願   人            セントラル硝子株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 3 8 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03K1271  
【提出日】 平成15年 7月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D305/00  
G03F 7/039  
G03F 7/004  
H01L 21/027

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社  
化学研究所内  
【氏名】 角田 真一

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社  
化学研究所内  
【氏名】 小森谷 治彦

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会  
社内  
【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】  
【識別番号】 000002200  
【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100108671  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 013837  
【納付金額】 21,000円

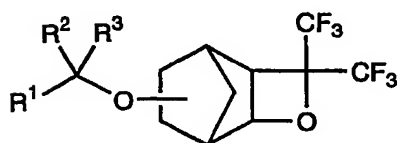
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (1) で表されるフッ素系環状化合物。

## 【化 1】



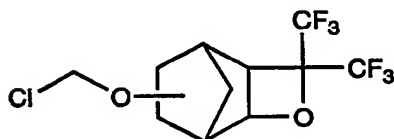
(1)

一般式 (1) 中、 $R^1$  はハロゲン原子を表し、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示す。炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

## 【請求項 2】

構造式 (2) で表されるフッ素系環状化合物。

## 【化 2】

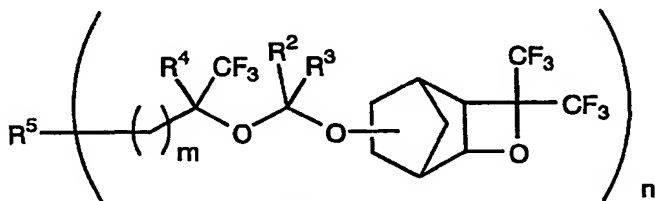


(2)

## 【請求項 3】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (3) で表されるフッ素系環状化合物。

## 【化 3】



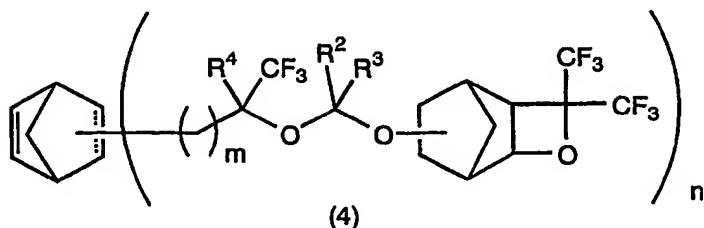
(3)

一般式 (3) 中、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$ 、 $R^5$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。さらに  $R^5$  は任意の高分子鎖に結合していてもよい。 $n$  は1～5を、 $m$  は0～5を表す。

## 【請求項 4】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (4) で表されるフッ素系環状化合物。

## 【化4】

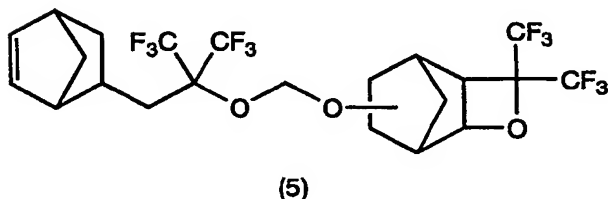


一般式(4)中、 $R^2$ 、 $R^3$ は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$ は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $n$ は1～5を、 $m$ は0～5を表す。

## 【請求項5】

構造式(5)で表されるフッ素系環状化合物。

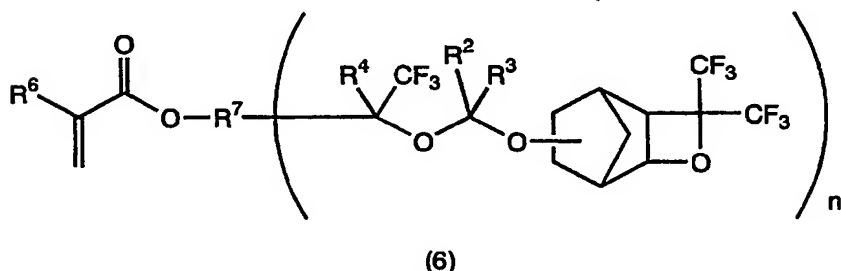
## 【化5】



## 【請求項6】

請求項1、2のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式(6)で表されるフッ素系環状化合物。

## 【化6】



一般式(6)中、 $R^2$ 、 $R^3$ は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$ は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $R^6$ は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。 $n$ は1～5を表す。 $R^7$ はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基にハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、 $m$ は0～5を表す。

【化 7】



(7)

【化 8】



(8)

【化 9】

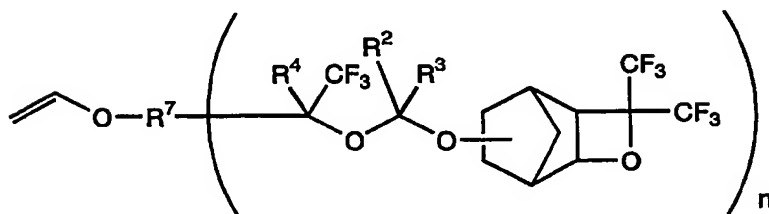


(9)

【請求項 7】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (10) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 10】



(10)

一般式 (10) 中、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1～25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$  は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1～25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $n$  は 1～5 を表す。 $R^7$  はメチレン基、メチン基あるいは構造式 (7)～(9) で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基にハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式 (7) 中、 $m$  は 0～5 を表す。

【化 11】



(7)

【化 1 2】



(8)

【化 1 3】

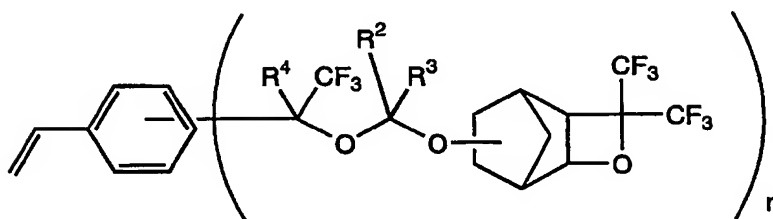


(9)

【請求項 8】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (11) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 1 4】



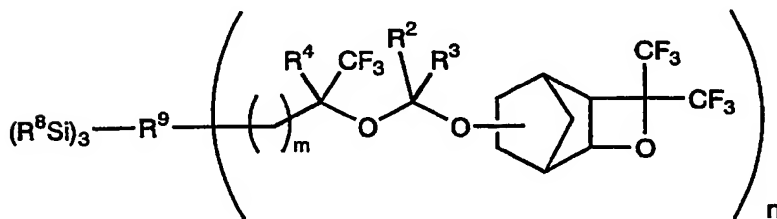
(11)

一般式 (11) 中、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$  は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $n$  は 1~5 を表す。

【請求項 9】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (12) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 1 5】

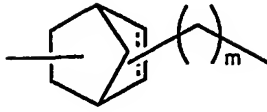


(12)

一般式 (12) 中、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^4$  は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、カルボニル結合を含んでもよい。 $R^8$  はハロゲン原子、アルコキシ基を表す。 $n$  は 1~2 を、 $m$  は 0~5 を表す。 $R^9$  は構造式 (7)、(8) で表される環状炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基にハロゲン原子、酸素原

子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

【化 16】



(7)

【化 17】

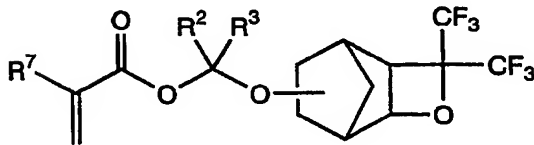


(8)

【請求項 10】

請求項 1、2 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される一般式 (13) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 18】



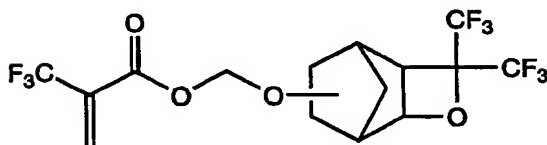
(13)

一般式 (13) 中、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数 1~25 の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。 $R^7$  は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。

【請求項 11】

構造式 (14) で表されるフッ素系環状化合物。

【化 19】



(14)

【請求項 12】

請求項 3~11 のいずれか 1 項に記載のフッ素系環状化合物を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物。

【請求項 13】

カルボキシ基、水酸基、ヘキサフルオロカービノール基、アミノ基、スルホン酸から選ばれた一種以上の官能基を含有した高分子と、請求項 1 又は 2 記載のフッ素系環状化合物とを反応することで得られたフッ素系高分子。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 記載のフッ素系高分子化合物を用いたレジスト材料。

【請求項 15】

請求項 14 記載のレジスト材料を用いたパターン形成方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】フッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物、並びにそれを用いたレジスト材料及びパターン形成方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、及びフッ素系高分子化合物、さらにはそれを用いた真空紫外波長領域のレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用又は開発が続けられている。特に、各波長における透明性挙動の特徴を生かした場合、コーティング分野で応用されており、低屈折率性と可視光の透明性を応用した反射防止膜、高波長帯（光通信波長帯）での透明性を応用した光デバイス、紫外線領域（特に真空紫外波長域）での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。最近のレジスト材料の研究は、248nm KrF から 193nm ArF エキシマレーザーや 157nm に代表される真空紫外領域の F<sub>2</sub> レーザー用レジストに移行しており、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する酸不安定性基を組み込んだ高分子化合物を含有するレジスト材料が一般的に設計されている。酸不安定性基として、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基が、現在多用されているが、それらの酸不安定性基を含むレジスト材料は、露光後のアウトガス量が多く、さらに、ドライエッチングガスへの耐性と各波長での透明性が優れず、低ガラス転移点であるなどの欠点を有していた。具体的には、157nm 用の酸性基としては、トリフルオロメチルメタクリル酸、ヘキサフルオロカルビノール基、含フッ素環状アルコール基などの含フッ素酸性基が開発されているが、それらの酸性基を保護する酸不安定性基が、メトキシメチル基、tert-ブチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基の場合には、環構造が含まれないため、エッチング耐性が低下したり、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）が低下したり、アウトガスが多く生成したりする欠点が生じてしまう。また、フッ素原子も含まれていないため、透明性を向上させることもできなかった。最近、環状炭化水素基を含有する酸不安定性基を用いることで、ドライエッチング耐性が改善されることが報告された（例えば、非特許文献1参照）が、疎水性のシクロヘキサン環構造であることから、当該酸不安定性基の含有量に対して密着性や透明性が低下してしまう。そこで、ドライエッチング耐性を向上させ、かつ各使用波長での透明性と基板への密着性を高め、高いガラス転移点（硬度）を実現させる酸不安定性基の創出が望まれていた。

## 【0003】

【非特許文献1】S.Kodama, et al, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering(2002), 4690, 76-83.

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

解決しようとする課題は、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性、高ガラス転移点を併せ持った酸不安定性基と、それを用いたフッ素系化合物、フッ素系高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ノルボルナジエンとヘキサフルオロアセトンから数段階で誘導できる、高フッ素含量でオキサシクロブタン環を有した新規フッ素系環状化合物を見出した。そのフッ素系環状化合物は、高いフッ素



含量により、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、オキサシクロブタン環の環内酸素原子の非共有電子対が環外に張り出しているため、基板への密着性及び成膜性を高め、さらには多環式構造により高いエッチング耐性及び高いガラス転移点を有することを見出した。そのフッ素系環状化合物を酸不安定性基として導入した重合性単量体を用いて、重合又は共重合したフッ素系高分子化合物をレジスト材料に適用し、それを用いたパターン形成方法を見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【発明の効果】

##### 【0006】

本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、新規なフッ素系環状化合物を用いて合成した高分子化合物は、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性、高ガラス転移点を併せ持ったレジスト材料に適し、特に、真空紫外波長領域のフォトリソ材料に適するものとなる。さらに、それを用いたパターン形成方法は、高解像のパターン形状の形成に適するものとなる。

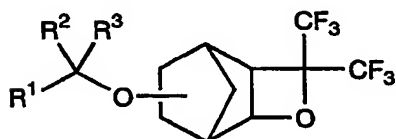
#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0007】

以下、本発明のフッ素系環状化合物について説明する。本発明の一般式(1)で表される化合物は、ノルボルナジエンとヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロブタン構造を有する化合物で、フッ素による透明性、環状酸素による密着性、多環構造によるエッチング耐性やガラス転移点(T<sub>g</sub>)の上昇やアウトガスの低下機能を有し、かつ溶解性を有する酸性基を持たず、かつ酸不安定性基として働く新規なフッ素系環状化合物である。

##### 【0008】

##### 【化1】



(1)

##### 【0009】

一般に、フッ素含有量の増加と共に、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域での透明性の向上が誘起されることが知られているが、一方、フッ素含有量の増加に伴って基板との密着性の低下や、成膜性の低下も誘起される。しかしながら、一般式(1)に示される化合物は、オキサシクロブタン構造の環内酸素原子の非共有電子対が環外に張り出しているため、基板との密着性と成膜性を高め、多環式構造によりエッチング耐性を向上させ、さらにはガラス転移点も上昇させることを可能とした。

##### 【0010】

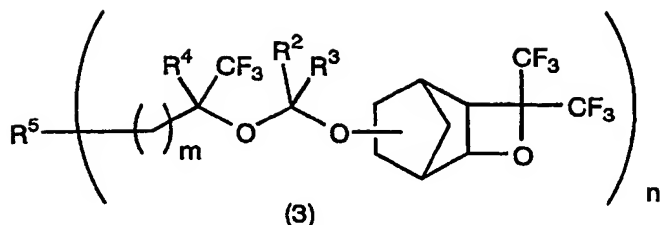
本発明による一般式(1)に示される化合物において、R<sup>1</sup>はハロゲン原子を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、水素又は炭化水素基を示す。炭化水素基としては炭素数1~25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。但し、透明性の低下、屈折率の増加が起こることから、炭素数は1~5がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、透明性向上を図るために、それら官能基の水素原子の一部又は全てがフッ素原子に置換された炭化水素基でもよい。

##### 【0011】

本発明の一般式(3)で表される化合物は、一般式(1)あるいは構造式(2)で表されるフッ素系環状化合物から誘導することができる。

##### 【0012】

## 【化2】



## 【0013】

一般式(3)で表される化合物において $R^2$ 、 $R^3$ は、一般式(1)又は構造式(2)に含まれる $R^2$ 、 $R^3$ として例示したものと同一であり、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素又は炭化水素基を示し、炭化水素基としては炭素数1～25の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基を含む置換基であって、ハロゲン原子、酸素原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。さらに $R^5$ は任意の高分子鎖に結合していてもよい。また、 $n$ は1～5を、 $m$ は0～5を表す。

## 【0014】

一般式(1)あるいは(2)の化合物を有する一般式(3)で表される高分子化合物を合成する方法としては、主に2つが挙げられる。第1の方法は $R^5$ に重合性官能基を有した単量体を合成し、その重合反応により、一般式(1)又は(2)の構造を導入した高分子化合物を合成する方法である。第2の方法は、一般式(1)又は(2)の化合物を、高分子化合物中のカルボン酸、フェノール、ヘキサフルオロカルビノール、含フッ素環状アルコール基などの酸性基と反応させて、高分子化合物中に一般式(1)あるいは(2)を導入する方法である。

## 【0015】

まず第1の方法について説明する。重合反応して高分子材料として用いる場合、置換基の炭素数が多くなると連れ立体障害による重合性の低下や、透明性の低下、屈折率の増加が起こることから、 $R^4$ は炭素数1～5がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基等が挙げられ、透明性を向上させる目的で、それら官能基の水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を用いてもよい。さらに、酸素原子、カルボニル結合、二重結合を含んでもよい。

## 【0016】

$R^5$ に使用できる重合性官能基を例示するならば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フルオロビニル基、ジフルオロビニル基、トリフルオロビニル基、ジフルオロトリフルオロメチルビニル基、トリフルオロアリル基、パーフルオロアリル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ノニルフルオロブチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、含フッ素ビニルエーテル基、アリルエーテル基、含フッ素アリルエーテル基、スチリル基、含フッ素スチリル基、ノルボルニル基、含フッ素ノルボルニル基、シリル基などが挙げられる。アクリロイル基、メタクリロイル基、トリフルオロメチルアクリロイル基、ビニルエーテル基、ノルボルニル基はその重合反応性の高さ、他のモノマーとの共重合反応性の高さから好適に用いることができる。官能基にフッ素原子を持つものは透明性や低屈折率性をさらに付与するために適用される。

## 【0017】

第1の方法の高分子化合物とは、上記重合性官能基を持つ一般式(3)で示した化合物の単独重合、あるいは共重合させた高分子化合物のことである。その共重合可能な単量体は共重合反応性があれば特に制限されないが、具体的に例示するならば、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、二酸化硫黄、ビ

ニルシラン、含フッ素ビニルスルホンから選ばれた一種以上単量体との共重合が好適である。

#### 【0018】

次に本発明に使用できる第2の方法について説明する。第2の方法の目的物は一般式(3)に示すR<sup>5</sup>が任意の高分子鎖に結合した場合である。すなわち、第2の方法に使用できる高分子化合物は酸性基として作用するカルボキシ基、フェノール基、ヘキサフルオロカルビノール基、含フッ素環状アルコール基などを予め高分子中に付与させておき、当該高分子化合物を有機溶媒溶液中で、塩基存在下、一般式(1)あるいは(2)の化合物を反応させ上述の酸性基を保護し、目的の高分子化合物を得る方法である。

#### 【0019】

ここで本発明に使用できる酸性基を有した高分子化合物について説明する。使用できる重合性単量体はすでに列挙した酸性基を有していればその構造には制限されないが、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、含フッ素アクリル酸、含フッ素メタクリル酸、フルオロアクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、ノニルフルオロブチルアクリル酸や、カルボキシ基含有のノルボルネン類、ヘキサフルオロカルビノールやその他の含フッ素アルコールを側鎖末端に有したアクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、環状オレフィン、スチレン、ノルボルネン類などである。なお、使用できる共重合性単量体としては特に制限されず、第1の方法で使用できる単量体及び共重合成分は例外なく第2の方法の単量体としても好適に採用される。

#### 【0020】

高分子化合物中の酸不安定性基の含有量は、高分子を任意のアルカリ溶液に不溶化させるために十分な量だけ含まれていればよく、具体的には高分子の酸性基に対して5モル%～100モル%で酸不安定性基が導入された高分子化合物が使用できる。

#### 【0021】

本反応に使用する塩基の役割は反応系中に発生する酸を捕捉することか、あるいは高分子の酸性基に作用させアルコキシド塩を生成させることである。本発明には無機塩基、有機塩基のどちらも使用でき、例示すれば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどの無機塩基、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンなどの有機塩基である。特に、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミンが用いられ、高分子の酸性基1モルに対して、1～10モル、好ましくは1～3モル用いられる。

#### 【0022】

溶媒としては反応に関与せず、高分子化合物を溶解するものであれば特に制限はなく使用でき、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトン等のアルキルケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒等が例示でき、これらを単独で又は2種以上混合して使用してもよい。

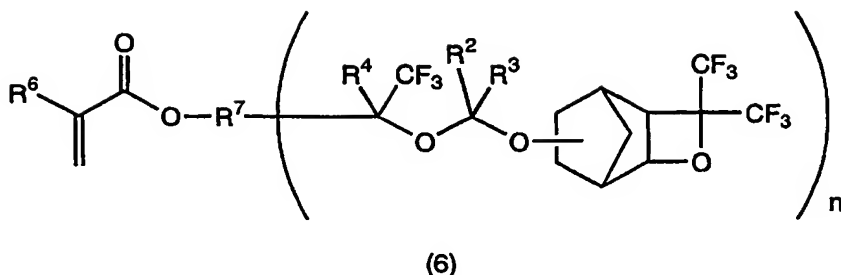
#### 【0023】

反応温度は特に限定されないが、通常、0℃から200℃の範囲で反応が可能であり、好ましくは0℃～50℃である。反応後の処理は特に限定されないが、反応溶液を水又は氷水に加えた後、析出した高分子を有機溶媒に溶解し、ヘキサン等の溶媒で再沈、ろ過、乾燥して目的物を取り出す方法が可能である。

本発明の一般式(6)で表されるフッ素系環状化合物は、一般式(1)、構造式(2)のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される化合物である。

#### 【0024】

## 【化3】



## 【0025】

一般式(4)中、 $R^1 \sim R^4$ は、一般式(1)、構造式(2)又は、一般式(3)に例示したものと同一であり、 $R^6$ は、水素、フッ素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基を示す。 $n$ は1～5を表す。 $R^7$ はメチレン基、メチン基あるいは構造式(7)～(9)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基にハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。構造式(7)中、 $m$ は0～5を表す。

## 【0026】

## 【化4】



(7)

## 【0027】

## 【化5】



(8)

## 【0028】

## 【化6】



(9)

## 【0029】

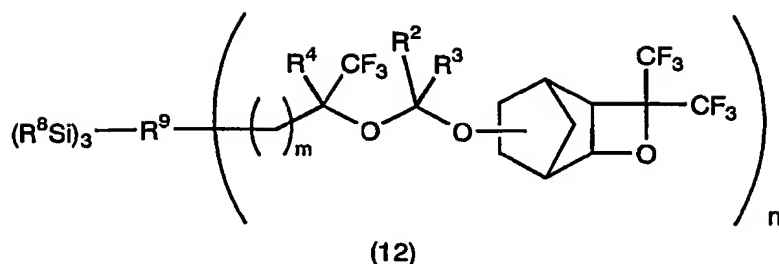
$R^6$ として、水素、フッ素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基等が挙げられ、ハロゲン化アルキル基としてはアルキル基の水素原子の一部又は全てがハロゲン原子で置換された官能基でモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ノニルフルオロブチル等が例示できる。 $R^7$ としては、メチレン基、メチン基、環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であるが、透明性を向上させるために、その官能基の水素原子の一部又はすべてをフッ素原子で置換した環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基でもよい。さらに、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

## 【0030】

本発明の一般式(12)で表されるフッ素系環状化合物は、一般式(1)、構造式(2)のいずれか1項に記載のフッ素系環状化合物から誘導される化合物である。

【0031】

【化7】



【0032】

一般式(12)中、 $R^1 \sim R^4$ は、一般式(1)、構造式(2)又は、(3)に例示したものと同一であり、 $R^8$ はハロゲン原子、アルコキシ基を表す。 $n$ は1~5を、 $m$ は0~5を表す。 $R^9$ は構造式(7)、(8)で表される環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であり、その置換基にハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい。

【0033】

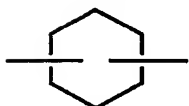
【化8】



(7)

【0034】

【化9】



(8)

【0035】

$R^8$ として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子と、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロピオキシ基、 $i$ so-プロピオキシ基、 $n$ -ブトキシ基等のアルコキシ基が例示できる。 $R^9$ としては、環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基であるが、透明性を向上させるために、その官能基の水素原子の一部又はすべてをフッ素原子で置換した環式炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基でもよい。

【0036】

次に本発明による高分子化合物について説明する。本発明の高分子化合物とは、構造式(1)~(14)で示した含フッ素環状化合物を単独重合、あるいは共重合させた高分子化合物のことである。

【0037】

本発明の含フッ素環状化合物と共重合可能な単量体は共重合反応性があれば特に制限されないが、具体的に例示するならば、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテル、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、二酸化硫黄、ビニルシラン、含フッ素ビニルスルホンから選ばれた一種以上との共重合が好適である。

【0038】

本発明で利用できるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてはエステル側

鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸又はメタクリル酸エステル、*tert*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレート又はメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに $\alpha$ 位にシアノ基を含有した上記アクリレート類化合物や、類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。

#### 【0039】

また、本発明で利用できる含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子又はフッ素原子を有する基がアクリルの $\alpha$ 位に含有した単量体、又はエステル部位にフッ素原子を含有した置換基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルであって、 $\alpha$ 位とエステル部ともにフッ素を含有した含フッ素化合物も好適である。さらに $\alpha$ 位にシアノ基が導入されていてもよい。例えば、 $\alpha$ 位にフッ素が導入された単量体としては、上述した非フッ素系のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの $\alpha$ 位にフッ素、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基などが付与された単量体が好適に採用され、その場合のエステル部位には必ずしもフッ素を含有する必要はない。 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸アルキルエステルを共重合成分として使用した場合には、重合体の収率が比較的高く、また得られるポリマーの有機溶媒に対する溶解性が良好で好ましく採用される。

#### 【0040】

一方、そのエステル部位にフッ素を含有する単量体としては、エステル部位としてパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素原子を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素原子、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロカルビノール基などで置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の*tert*-ブチルエステル基であるアクリル酸又はメタクリル酸のエステルなども使用可能である。これらの含フッ素の官能基は、 $\alpha$ 位の含フッ素アルキル基と併用した単量体を用いることも可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピ

ルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ- $n$ -ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ- $n$ -ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ- $n$ -オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ- $n$ -デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルアクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イル 2-(トリフルオロメチル)アクリレート、6-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル-2-イルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルアクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシルメタクリレート、1, 4-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキシル 2-トリフルオロメチルアクリレートなどが挙げられる。

#### 【0041】

さらに、本発明に使用できるスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノール基やその水酸基を修飾した官能基が一つ又は複数個結合した化合物が使用できる。すなわち、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で水素を置換したスチレン又はヒドロキシスチレン、 $\alpha$ 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン、パーフルオロビニル基含有のスチレンなどが好ましく使用可能である。

#### 【0042】

また、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、含フッ素アリルエーテルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含有してもよいアルキルビニルエーテルあるいはアルキルアリルエーテルなどが使用できる。また、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、芳香環やその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニル、アリルエーテルや、上記官能基の水素の一部又は全部がフッ素原子で置換された含フッ素ビニルエーテル、含フッ素アリルエーテルも使用できる。

#### 【0043】

なお、ビニルエステル、ビニルシラン、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物やその他の重合性不飽和結合を含有した化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

#### 【0044】

オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどを、含フッ素オレフィンとしてはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンや、オクタフルオロシクロペンテンなどの環状オレフィンなどが例示できる。

#### 【0045】

ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は一核又は複数の核構造を有するノルボルネン単量体である。この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、ホモアリルアルコール、含フッ素ホモアリルアルコールがアクリル酸、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル又は含フッ素メタクリル酸エステル、2-(ベンゾイルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(メトキシエトキシメチルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(テトラヒドロキシピラニルオキシ)ペンタフルオロプロパン、2-(ベンゾイルオキシ)トリフ

ルオロエチレン、2-(メトキメチルオキシ)トリフルオロエチレンなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとのDiels-Alder付加反応で生成するノルボルネン化合物で、3-(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール等が例示できる。なお、以上の共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

#### 【0046】

本発明の含フッ素化合物の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10~100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30~100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

#### 【0047】

本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、開環メタセシス重合、ビニレン重合などを使用することも可能である。

#### 【0048】

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの操作で行えばよい。

#### 【0049】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*i*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、ジシナミルパーオキシド、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が好ましい。

#### 【0050】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に30~140℃が好ましい。

#### 【0051】

一方、開環メタセシス重合は、共触媒存在下、IV、V、VI、VII属の遷移金属触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

#### 【0052】

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例としてTi系、V系、Mo系、W系触媒が挙げられ、特に、塩化チタン(IV)、塩化バナジウム(IV)、バナジウムトリシアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、塩化モリブデン(VI)、塩化タングステン(VI)などが好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して10mol%から0.001mol%、好ましくは、1mol%から0.01mol%である。

#### 【0053】

共触媒としては、アルキルアルミニウム、アルキルすずなどが挙げられ、特に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム



、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などのアルミニウム系や、テトラ-n-ブチルすず、テトラフェニルすず、トリフェニルクロロすずなどが例示できる。共触媒量は、遷移金属触媒に対してモル比で、100当量以下、好ましくは30当量以下の範囲である。

#### 【0054】

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は-70~200℃が好ましく、特に-30~60℃が好ましい。

#### 【0055】

ビニレン重合は、共触媒存在下、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金などのVI II属の遷移金属触媒や、ジルコニウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステンなどのIVBからVIB属の金属触媒を用いればよく、溶媒存在下、公知の方法を用いればよい。

#### 【0056】

重合触媒としては特に限定されるものではないが、例として特に、鉄(II)クロライド、鉄(III)クロライド、鉄(II)プロマイド、鉄(III)プロマイド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、フェロセン、ニッケロセン、ニッケル(II)アセテート、ニッケルプロマイド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクテート、ニッケルオキサイド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナートテトラハイドレート、ニッケル(II)トリフルオロアセチルアセトナートジハイドレート、ニッケル(II)アセチルアセトナートテトラハイドレート、塩化ロジウム(III)、ロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)トリクロライド、パラジウム(II)ビス(トリフルオロアセテート)、パラジウム(II)ビス(アセチルアセトナート)、パラジウム(II)2-エチルヘキサノエート、パラジウム(II)プロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)アイオダイド、パラジウム(II)オキサイド、モノアセトニトリルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)テトラフルオロボレート、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート、パラジウムビス(アセトニトリル)ジクロライド、パラジウムビス(ジメチルスルホキサイド)ジクロライド、プラチニウムビス(トリエチルホスフィン)ハイドロプロマイドなどのVIII属の遷移金属類や、塩化バナジウム(IV)、バナジウムトリシアセチルアセトナート、バナジウムビスアセチルアセトナートジクロリド、トリメトキシ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(IV)、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム

ジクロリドなどのIVBからVIB属の遷移金属類が好ましい。触媒量としては、使用モノマーに対して10mol%から0.001mol%、好ましくは、1mol%から0.01mol%である。

#### 【0057】

共触媒としては、アルキルアルミノキサン、アルキルアルミニウムなどが挙げられ、特に、メチルアルミノキサン(MAO)や、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムハライド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキクロライド類などが例示できる。共触媒量は、メチルアルミノキサンの場合、A1換算で50から500当量、その他アルキルアルミニウムの場合、遷移金属触媒に対してモル比で、100当量以下、好ましくは30当量以下の範囲である。

#### 【0058】

また、重合溶媒としては重合反応を阻害しなければよく、代表的なものとして、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドンなどが例示できる。また、これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。反応温度は、通常は-70~200℃が好ましく、特に-40~80℃が好ましい。

#### 【0059】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

#### 【0060】

本発明の高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000の範囲が適切である。

#### 【0061】

次に本発明による応用分野について記述する。本発明はコーティング用途を基本としており、通常は本発明の高分子化合物を有機溶媒に溶解させて成膜させることで応用に供する。したがって、使用する有機溶媒としては高分子化合物が可溶であれば特に制限されないが、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類やエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレン、トルエンなどの芳香族

系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0062】

本発明によるレジスト材料としては、酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤と高分子化合物の双方を含有するもの、又は、高分子化合物に溶解抑制剤が組み込まれたものであり、これらは、特に、ポジ型レジスト材料として好適となり、最近の半導体の微細化に対応した248nmKrF又は193nmArFエキシマレーザー又は157nmに代表される真空紫外領域のF<sub>2</sub>レーザー用ポジ型レジスト、電子ビームレジスト、X線用のレジストとしても好適である。すなわち、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化する溶解抑制剤は、ヘキサフルオロカルビノール基の少なくともひとつが酸不安定基になるようにしたものであるが、その構造は特に制限なく使用可能である。一般的な酸不安定基としては前述した酸不安定基であり、酸によって切断される官能基である。このような溶解抑制剤を用いた高分子化合物は活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。

#### 【0063】

本発明組成物に用いられる光酸発生剤については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のものを選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、ビススルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、オニウム塩類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類、その他のオキシムスルホネート化合物などが挙げられる。これらの酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その含有量は、高分子化合物100重量部に対して、通常0.5～20重量部の範囲で選ばれる。この量が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

#### 【0064】

本発明のレジストの使用方法としては、従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

#### 【0065】

本発明の応用分野は、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

#### 【0066】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

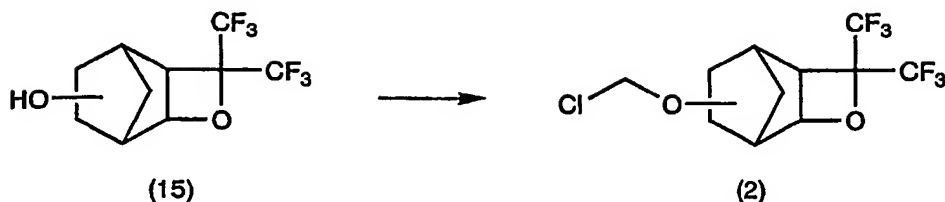
#### 【実施例1】

#### 【0067】

「化合物(2)の合成」

#### 【0068】

## 【化10】



## 【0069】

300mLの3口フラスコに、化合物(15) (14.2g)、パラホルムアルデヒド (2.9g)、クロロホルム (140mL) を入れた。氷水浴で内温を10℃以下に保ちながら、化合物(15)が消費されるまで塩化水素を吹き込んだ。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して粗生成物 (20.1g) を得た。これを減圧下、蒸留精製して化合物(2) (9.5g、収率57.0%) を得た。

## 物性データ

MS(EI): m/e 324(M<sup>+</sup>), 289(M<sup>+</sup>-Cl), 259(M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>Cl)

IR: スペクトルを図1に示した。

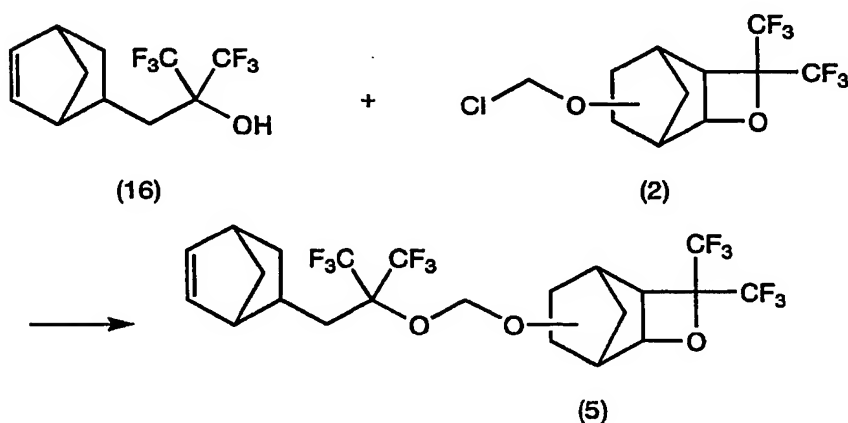
## 【実施例2】

## 【0070】

「化合物(5)の合成」

## 【0071】

## 【化11】



## 【0072】

還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた10mlのフラスコに、化合物(16) (42mg)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (5mg)、THF (5mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (8mg) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物(2) (50mg) を入れ、反応溶液の温度が30℃を越えないように滴下した。滴下終了後、さらに室温で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して化合物(5) (77mg、収率89%) を得た。

## 物性データ

MS(EI): m/e 562(M<sup>+</sup>), 287, 275, 273, 259

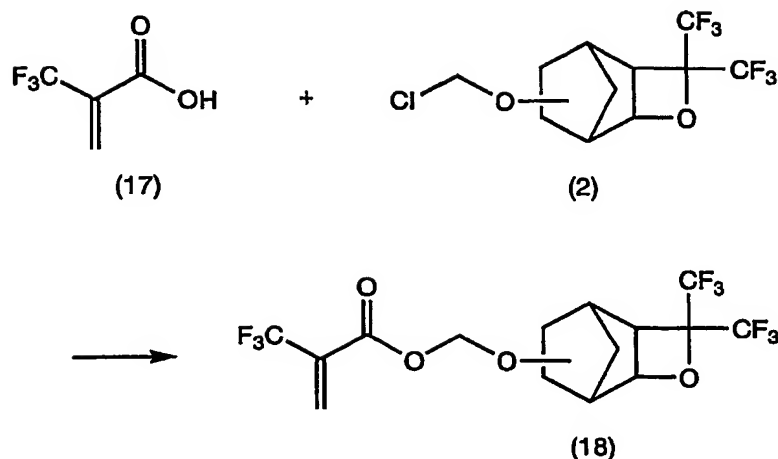
## 【実施例3】

## 【0073】

「化合物(18)の合成」

## 【0074】

## 【化12】



## 【0075】

50mL 3口フラスコに、化合物 (17) (3.77g)、トリエチルアミン (4.6mL)、THF (40mL) を入れ、室温で化合物 (2) (8.72g) を滴下した。ただちに白色結晶が析出し、化合物 (2) が消費されていることを確認後、反応液を吸引ろ過した。ろ液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して粗生成物 (10.96g) を得た。これを減圧下、蒸留精製して化合物 (18) (6.32g、収率55.0%) を得た。

## 物性データ

MS(EI): m/e 428 ( $M^+$ ), 259 ( $M^+ - OCH_2O_2CCH_2CCF_3$ )

IR: スペクトルを図2に示した。

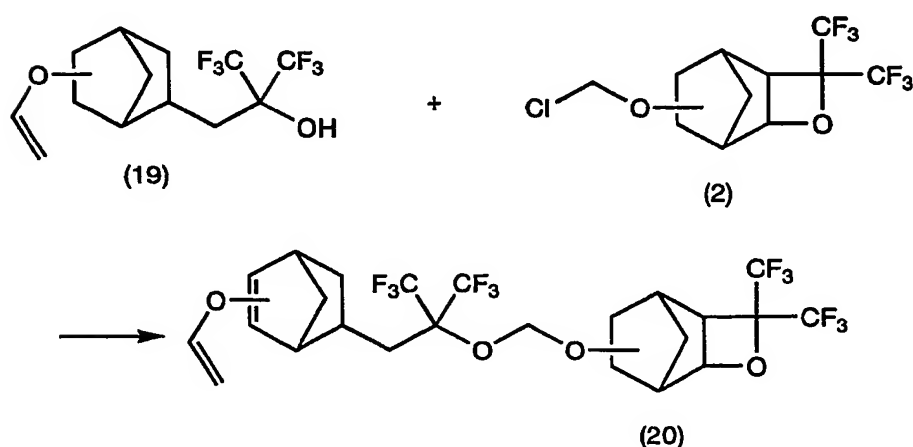
## 【実施例4】

## 【0076】

「化合物 (20) の合成」

## 【0077】

## 【化13】



## 【0078】

還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた10mlのフラスコに、化合物 (19) (56mg)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (5mg)、THF (5mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (6mg) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (50mg) を入れ、反応溶液の温度が30℃を越えないように滴下した。滴下終了後、さらに室温で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥、ろ過、濃縮して化合物 (20) (71mg、収率76%) を得た。

## 物性データ

MS(EI): m/e 606(M<sup>+</sup>), 331, 289, 287, 275, 259, 241

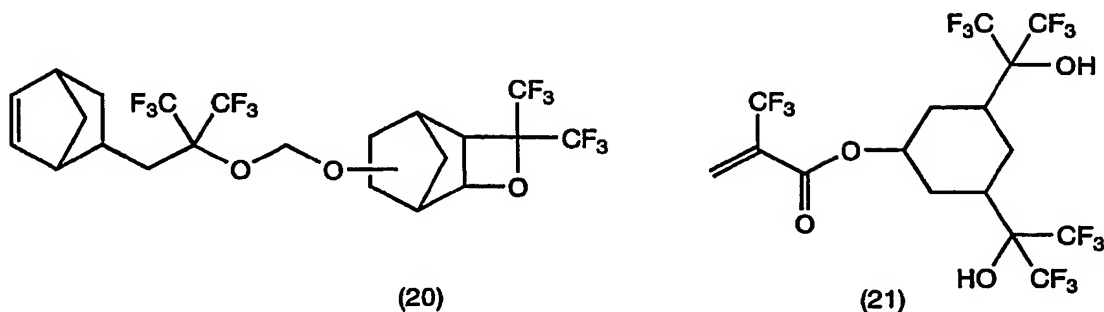
## 【実施例 5】

【0079】

「化合物 (20) と化合物 (21) の共重合体の合成」

【0080】

【化 14】



【0081】

還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (20) (5.6g)、化合物 (21) (5.5g)、酢酸 n-ブチル (11.1mL)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (100ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー 1) (8.1g, Mw=17,000, Mw/Mn=1.5) を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

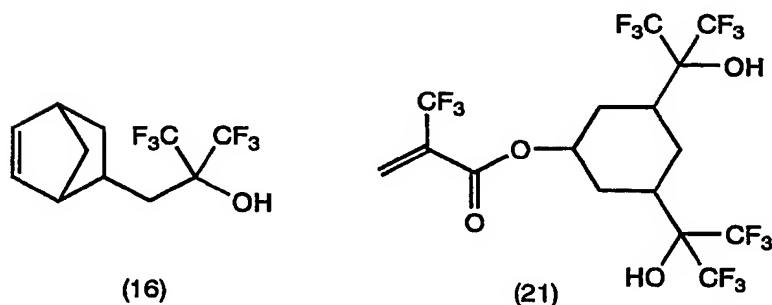
## 【実施例 6】

【0082】

「化合物 (16) と化合物 (21) の共重合体の合成と、その重合体の HFIP 保護化反応」

【0083】

【化 15】



【0084】

還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (16) (5.6g)、化合物 (21) (5.5g)、酢酸 n-ブチル (11.1mL)、AIBN (150mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (100ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (8.1g, Mw=16,8000, Mw/Mn=1.5) を得た。

【0085】

続いて、還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた100mlの3口フラスコに、先程合成したポリマー (4.0g)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (0.1g)、THF (25mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (0.4g) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (1.0g) を入れ、反応溶液の温度が30℃を越えないように滴下し、さらに室温で1時間攪拌を続けた。反応終了後、反

応液を水に投入し、生成した沈澱をろ過して取り出した。それをアセトン (5mL) で溶解し、*n*-ヘキサン (50ml) に投入して攪拌し、生成した沈澱をろ過して取り出した。これを 50℃ で 18 時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー 2) (2.4g,  $M_w=18,200$ ,  $M_w/M_n=1.5$ , H F I P 保護化率 53%) を得た。構造は NMR で確認し、分子量に関してはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

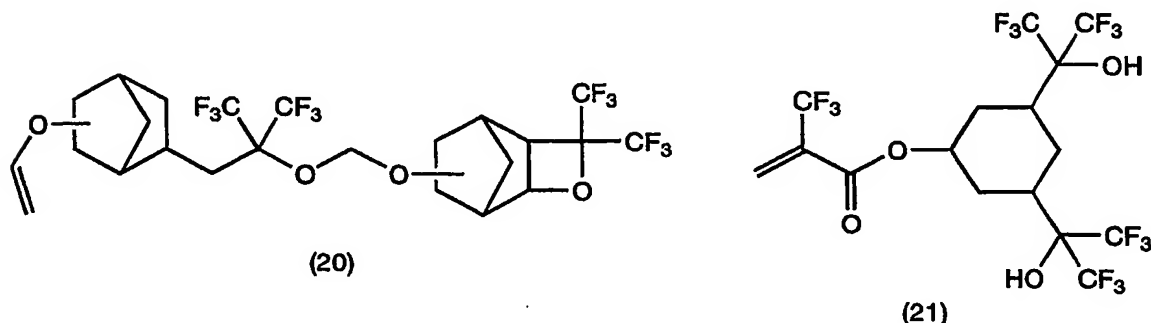
## 【実施例 7】

【0086】

「化合物 (20) と化合物 (21) の共重合体の合成」

【0087】

【化 16】



【0088】

還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で化合物 (20) (6.6g)、化合物 (21) (5.5g)、酢酸 *n*-ブチル (12.1mL)、AIBN (150mg) を入れ、60℃ のオイルバスで加熱して 20 時間攪拌した。反応終了後、*n*-ヘキサン (200ml) に投入して攪拌し、生成した沈澱をろ過して取り出した。これを 50℃ で 18 時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー 3) (8.4g,  $M_w=132,600$ ,  $M_w/M_n=1.9$ ) を得た。構造は NMR で確認し、分子量に関してはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

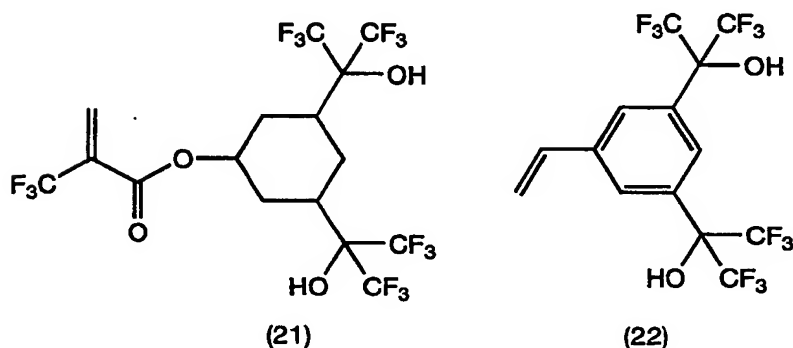
## 【実施例 8】

【0089】

「化合物 (21) と化合物 (22) の共重合体の合成と、その共重合体の H F I P 保護化反応」

【0090】

【化 17】



【0091】

還流冷却管、攪拌子を備えたフラスコに、窒素気流下で、化合物 (21) (5.0g) と化合物 (22) (7.0g)、酢酸 *n*-ブチル (13.0mL)、AIBN (200mg) を入れ、60℃ のオイルバスで加熱して 20 時間攪拌した。反応終了後、*n*-ヘキサン (200mL) に投入して攪拌し、生成した沈澱をろ過して取り出した。これを 50℃ で 18 時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (10.4g,  $M_w=13,600$ ,  $M_w/M_n=1.7$ ) を得た。

【0092】

続いて、還流冷却管、滴下ロート、温度計、攪拌子を備えた100mlの3口フラスコに先ほど合成したポリマー (7.0g)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (0.1g)、THF (35mL) を入れ、氷水浴で冷却した。窒素気流下で、水素化ナトリウム (0.8g) を加え、水素が発生しなくなるまで攪拌した。滴下ロートに化合物 (2) (2.0g) を入れ、反応溶液の温度が30℃を越えないように滴下し、さらに室温で1時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を水に投入し、生成した沈殿をろ過して取り出した。それをアセトン (5mL) で溶解し、それをn-ヘキサン (100ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー4) (4.9g, Mw=14,700, Mw/Mn=1.7, HFIP保護化率49%) を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

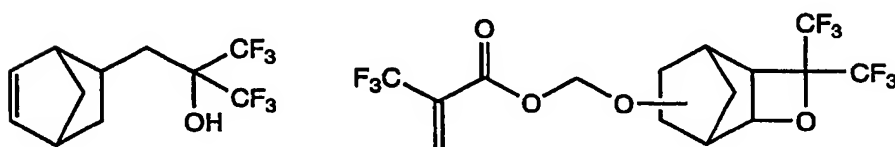
## 【実施例9】

【0093】

「化合物 (16)、化合物 (18) の共重合体の合成」

【0094】

【化18】



BTHB-NB (16)

(18)

【0095】

還流冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、窒素気流下でBTHB-NB (16) (2.8g)、化合物 (18) (4.8g)、酢酸n-ブチル (7.1g)、AIBN (100mg) を入れ、60℃のオイルバスで加熱して20時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン (400ml) に投入して攪拌し、生成した沈殿をろ過して取り出した。これを50℃で18時間真空乾燥し、白色固体のポリマー (ポリマー5) (5.1g, Mw=12,100, Mw/Mn=1.5) を得た。構造はNMRで確認し、分子量に関してはゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC、標準ポリスチレン) から求めた。

## 【実施例10】

【0096】

実施例5～9の高分子化合物を、プロピレングリコールメチルアセテートに溶解させ、固形分14%になるように調整した。さらに高分子化合物100重量部に対して、酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルフォニウムトリフレート (TPS105) を2重量部になるように溶解し、2種類のレジスト溶液を調整した。これらをスピコートし、膜厚100ナノメートルの光透過率を波長157nmにて測定したところ、実施例5、6、7、8、9に対しそれぞれ68%、71%、69%、51%、61%であり、真空紫外域の波長で高い透明性を発現した。

【0097】

次いで、全レジスト溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過した後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートし膜厚250ナノメートルのレジスト膜を得た。120℃でプリベークを行った後、フォトマスクを介して紫外線での露光を行ったのち、130℃でポストエクスポージャーベークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間現像した。この結果、いずれのレジスト溶液からもパターン形状が得られ、基板への密着不良欠陥、成膜不良欠陥、現像欠陥、エッチング耐性不良欠陥もほとんど見られなかった。

## 【図面の簡単な説明】

【0098】

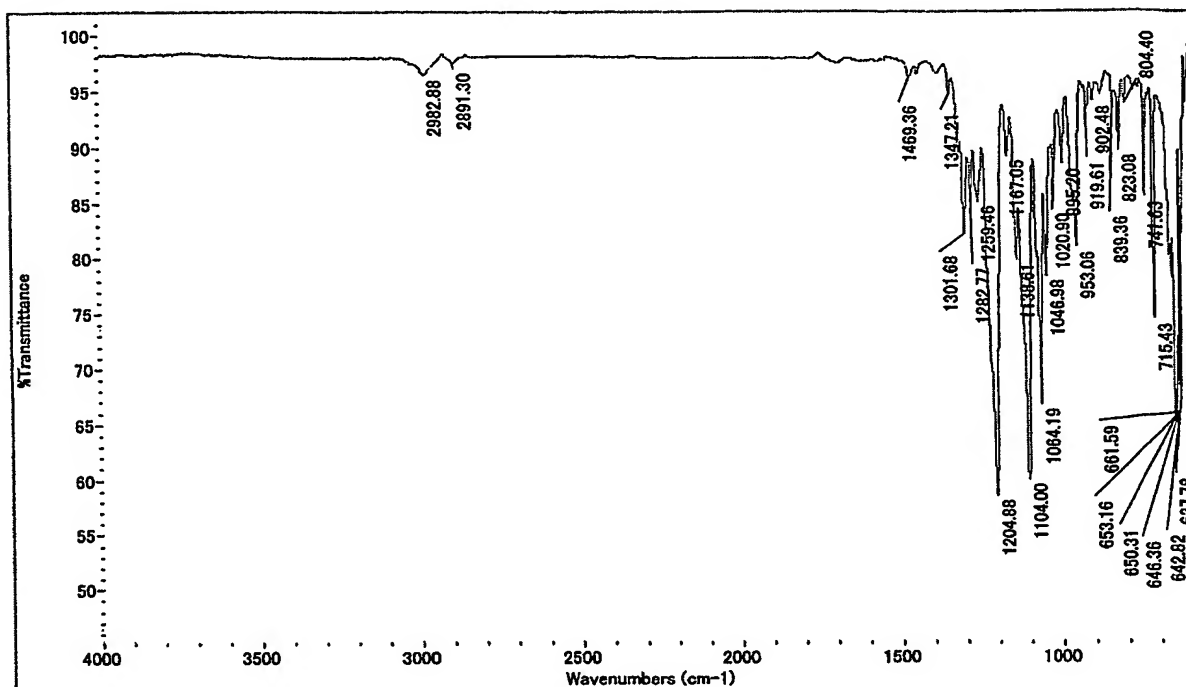
【図1】 実施例1の物性データとしてIRスペクトルを示した図である。



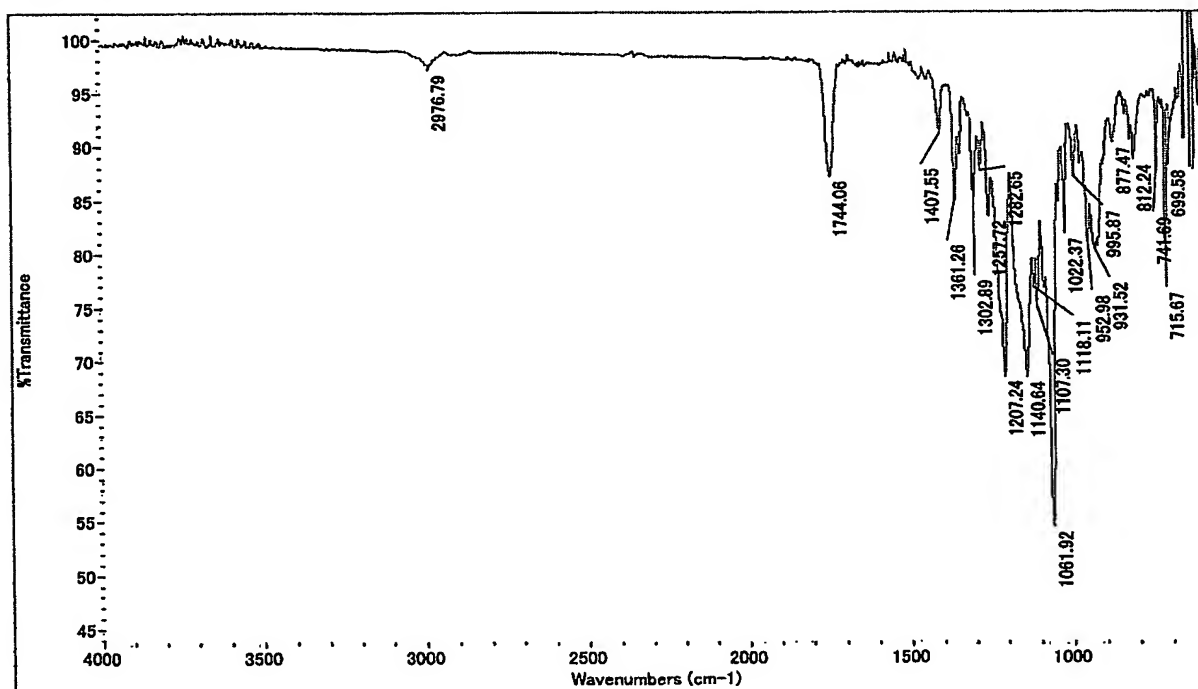
【図 2】 実施例 3 の物性データとして IR スペクトルを示した図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明は、新規なフッ素系環状化合物、フッ素系重合性単量体、フッ素系高分子化合物を提供し、紫外線領域から近赤外線領域に至るまでの幅広い波長領域で高い透明性を有し、かつ基板への高い密着性及び成膜性、高いエッチング耐性、高ガラス転移点を併せ持ったレジスト材料、それを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【解決手段】 ノルボルナジエン類とヘキサフルオロアセトンから誘導されるオキサシクロプタン構造を有し、酸不安定性機能を併せ持つ新規なフッ素系環状化合物を見出した。このフッ素系環状化合物又はその誘導体を用いて重合又は共重合したフッ素系高分子化合物を用いることにより、優れたレジスト材料及びそれを用いた微細パターン形成方法を見出した。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 2 7 2 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 2 0 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

氏 名

セントラル硝子株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/009680

International filing date: 01 July 2004 (01.07.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-272269  
Filing date: 09 July 2003 (09.07.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse